

TITLE OF THE INVENTION

圧電磁器組成物、圧電素子及びこれらの製造方法

BACKGROUND OF THE INVENTIONField of the Invention

5 【0001】 本発明は、積層型アクチュエータ、圧電ブザー、発音体及びセンサなどに適した圧電磁器組成物及びそれを用いた圧電素子、並びにこれらの製造方法に関する。

Related Background of the Invention

10 【0002】 近年、圧電素子を応用した装置として、積層型の圧電アクチュエータ等、圧電磁器層と内部電極層とを交互に積み重ねた積層型の素子を用いるものが盛んに開発されている。

15 【0003】 このような圧電素子としては、圧電磁器組成物から構成されるものが多く用いられている。例えば、Pb、Zr、Tiを主成分とする複合酸化物を含む圧電磁器組成物である $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{ZrO}_3$ 系や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{TiZrO}_3$ 系等の圧電磁器組成物が知られている。

20 【0004】 また、複合酸化物に特定の物質を添加することにより焼成温度を低下させた圧電磁器組成物も提案されている。具体的には、Ag又はAg酸化物を添加した圧電磁器組成物や、 MoO_3 を添加した圧電磁器組成物等が知られている。

 【0005】 さらに、圧電磁器組成物中にAgの金属、合金、化合物等を添加することによって、圧電磁器組成物の特性を改良することが可能であることも知られている。

SUMMARY OF THE INVENTION

25 【0006】 圧電磁器組成物を適用した積層型圧電素子の一例である圧電アクチュエータは、小さな電界で大きな変位が得られるといった特性を

有しているほか、素子の小型化が容易になる等の利点を有している。しかしながら、このような積層型の圧電素子は、通常、圧電磁器組成物からなる圧電体層と内部電極とを積層した後に、得られた積層体を焼成する工程により製造されるため、焼成温度が 1200°C を超えるような圧電磁器組成物を用いる場合、内部電極としては、かかる高温にも耐え得る白金（Pt）やパラジウム（Pd）等の高価な貴金属を用いる必要があった。このため、素子製造時のコストが増大する傾向にあった。

【0007】 したがって、圧電体層に焼成温度が 1200°C を超えるような圧電磁器組成物を適用し、また内部電極に比較的安価なAg等を用いて積層型圧電素子を製造するためには、例えば、圧電磁器組成物を仮焼成した後に比表面積の大きな粉体に加工したり、また積層体の本焼成時に加圧したりする等の工程を実施することによって、圧電磁器組成物の焼成温度を低下させる必要があった。その結果、圧電素子の製造は、その手順が極めて煩雑なものとなっていた。

【0008】 一方、AgやAg酸化物等のAg化合物を単独で添加することにより焼成温度を低下させようとした場合、Ag化合物が圧電磁器組成物から構成される圧電体結晶中に固溶できる量は、 Ag_2O に換算して0.12モル%程度である。このため、それを超える量のAg化合物の添加を行うと、固溶しきれないAgが圧電体層の結晶粒界に残存し、シルバーマイグレーションを生じる場合があった。こうなると、例えば、耐湿負荷信頼性試験において、圧電体層の絶縁抵抗が低下する傾向にある。

【0009】 また、MoやMo酸化物等のMo化合物を単独で添加した圧電磁器組成物には、添加したMo化合物が内部電極を構成しているAgと化合してしまい、内部電極中の導電物質占有率が低くなって、誘電率の低下が生じるという問題があった。

【0010】 さらに、従来の圧電磁器組成物を用いて積層型圧電素子等

を生じさせた場合、焼成時において、内部電極と圧電体層との縮率の違いに基づく局所的な素子変形が生じる場合があった。

【0011】 またさらに、上述のようなA g等の物質を圧電体層に添加した圧電磁器組成物を用いた積層型圧電素子においては、焼結反応における焼結時間に対する体積収縮率を示す曲線（収縮カーブ）が急峻となる性質を示す傾向にあった。また、この収縮カーブの急峻さを解消するための温度プロファイルの制御も容易ではなかった。このため、焼成時における内部電極と圧電体層との収縮のバランスを制御することが困難であり、特に、面積が比較的大きく、また厚みの薄い積層型の圧電素子を形成させようとした場合、得られる素子に反りやうねり等が生じてしまっていた。

【0012】 ところで、圧電素子を形成させる場合には、圧電体層を構成する圧電磁器組成物には、上述した複合酸化物や添加物質のほか、層形成を容易にするためのバインダーを含有させることが多い。この場合には、素子の形成時に脱バインダー及び焼成の2つの工程を実施することが必要となる。かかる2つの工程においては、まず、バインダーの飛散を促進するために開放雰囲気下で脱バインダーを実施する。その後、圧電磁器組成物中に含まれる元素（主にPb）の蒸発を防止するために、脱バインダー後の素子を密閉容器に移してから焼成を実施する。

【0013】 上記従来の圧電磁器組成物によってある程度低い焼成温度が実現され、これにより圧電素子の製造工程を多少省略することができた場合であっても、素子の製造においては、未だこのような複雑な手順が必要とされるため、圧電素子の製造工程の更なる簡略化を図れる圧電磁器組成物が求められている。

【0014】 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、焼成後の圧電特性が良好で、積層型圧電素子の内部電極に安価なA gを用いることができる新規な圧電磁器組成物を提供することを目的とする。また、こ

の圧電磁器組成物の製造方法、圧電素子及びその製造方法、並びに圧電素体を提供することを目的とする。

【0015】 上記目的を達成するために、本発明は、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(a)成分及び/又は(b)成分とを含有してなる圧電磁器組成物を提供する。

(a) Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物

(b) モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$

【0016】 このような構成を有する圧電磁器組成物としては、例えば、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物を添加してなるものであり、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を含有するものが好ましい。すなわち、Pb、Zr及びTiの元素を主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、AgおよびMoを金属またはその化合物として添加してなる圧電磁器組成物であって、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を含有する圧電磁器組成物が好ましい。

【0017】 このような組成を有する圧電磁器組成物によると、圧電素子形成の際の焼成を、従来の圧電磁器組成物に比してより低い温度で実施することができるようになる。また、モリブデン酸銀は、組成物中で極めて安定であるという特性を有しているため、Ag又はMoの単独添加で問題となっていた圧電特性や耐湿負荷信頼性の低下を引き起こすことが極めて少ない。

【0018】 低温条件下で圧電磁器組成物の焼成が可能になることは、上述した圧電素子の製造コストや製造手順の複雑化の問題を解消できるようになることのほか、以下に示す理由からも好ましい。すなわち、近年、積層型圧電素子である圧電アクチュエータにおいては、内部電極の材料として、比較的安価で且つ耐熱性等の特性に優れていることから、銀・パラ

ジウム合金（A g - P d 合金）が頻繁に用いられている。しかし、この合金からなる電極において P d の含有量が 3 0 質量%を超えると、焼成中に P d の還元反応が生じやすくなる傾向にあることが知られている。こうなると、素子の圧電体層にクラックが発生したり、電極が剥離したりといった不都合が生じる場合がある。このため、A g - P d 合金からなる電極においては、P d の含有量を 3 0 質量%以下とすることが好適である。P d の含有量を 3 0 質量%以下とするためには、A g - P d の状態図に基づいて、1 1 5 0 ℃以下、好ましくは 1 1 2 0 ℃以下の焼成温度とする必要がある。

【0 0 1 9】 また、素子製造時のコストの更なる低減を図る場合にも、この合金における比較的高価な P d の含有量を低くすることが好ましい。この観点からも、より低い温度での焼成が望まれる。例えば、P d の含有量を 0 %にして A g のみから構成される電極とするには、焼成温度を 9 5 0 ℃以下、好ましくは 9 0 0 ℃以下とする必要がある。

【0 0 2 0】 上記圧電磁器組成物によれば、このような 9 5 0 ℃以下の温度での焼成が可能となる。すなわち、8 5 0 ~ 9 5 0 ℃という従来の組成物に比して低い温度での焼成が可能となる。このため、圧電素子の製造工程の簡略化が図れるようになる。また、焼成後の圧電素子は、圧電特性に優れるようになるとともに、素子の変形が小さいという特性も有するものとなる。さらに、このように低い温度での焼成が可能となるため、積層型圧電素子を製造する際には、内部電極として比較的安価な A g を用いることが可能となる。

【0 0 2 1】 この圧電磁器組成物において、組成物中に A g を含有しているにもかかわらず圧電素子の特性が低下しない原因については、未だ明らかではないものの、本発明者らは以下のようなメカニズムによるものと推測している。すなわち、この組成を有する圧電磁器組成物においては、

焼成温度 800℃付近で圧電体層の結晶への Ag の固溶が開始され、800℃から 850℃の間で完了する。このとき、圧電体層の結晶中に固溶しきれない Ag は、同時に含有している Mo と化合してモリブデン酸銀を形成する。このモリブデン酸銀は、組成物中又は以下に述べる圧電素体中で極めて安定に存在できるという特性を有している。このため、この圧電磁器組成物においては、単独で存在した場合には圧電素子の耐湿負荷信頼性を低下させるおそれのある Ag が安定化された状態となっている。その結果、Ag を含有させることに起因する特性の低下は極めて小さくなる。

【0022】 複合酸化物に、Ag 及び/又は Ag 化合物、並びに、Mo 及び/又は Mo 化合物を添加させる場合、これらの含有量は、Ag を Ag_2O に、Mo を MoO_3 にそれぞれ換算したときの添加量が、下記式 (i) ~ (iii) の全てを満たすことが好ましい。

$$Ag_2O \text{ 添加量} - MoO_3 \text{ 添加量} \leq 0.12 \text{ モル\%} \quad \dots (i)$$

$$0.24 \text{ モル\%} \leq Ag_2O \text{ 添加量} \leq 0.48 \text{ モル\%} \quad \dots (ii)$$

$$0.12 \text{ モル\%} \leq MoO_3 \text{ 添加量} \leq 0.36 \text{ モル\%} \quad \dots (iii)$$

すなわち、Pb、Zr 及び Ti の元素を主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag またはその化合物を Ag_2O に、Mo またはその化合物を MoO_3 にそれぞれ換算したとき、 Ag_2O 添加量 - MoO_3 添加量 ≤ 0.12 モル% の条件下で Ag_2O を 0.24 モル% ~ 0.48 モル%、 MoO_3 を 0.12 モル% ~ 0.36 モル% 添加したことを特徴とする圧電磁器組成物が好ましい。

【0023】 また、上記圧電磁器組成物は、複合酸化物にモリブデン酸銀を 0.12 ~ 0.36 モル% 添加してなるものであっても好適である。

【0024】 さらに、この圧電磁器組成物は、モリブデン酸鉛 [Pb_2MoO_5] を更に含有するものであると好ましい。モリブデン酸鉛は、例えば、上述したメカニズムで示される反応において Ag と結合できなかつ

たMoが、圧電磁器組成物に存在している余剰のPb又はその化合物に結合することによっても形成される。このモリブデン酸鉛も、上述のモリブデン酸銀と同様に圧電磁器組成物中又は以下に述べる圧電素体中で安定に存在できる。これにより、単独で存在すると内部電極の導電性物質の占有率の低下を引き起こすおそれのあるMoが、圧電体層中で安定化される。

【0025】 このようにして、上述の構成を有する圧電磁器組成物は、焼成温度の低下を図りつつ、単独では圧電特性や耐湿負荷信頼性を劣化させるAgやMoを安定に含有することができる。

【0026】 これらの圧電磁器組成物は、所定の温度で焼成することにより、圧電素子に適用可能な圧電素体（圧電磁器用焼成物）となる。このような圧電素体としては、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を含有する圧電素体や、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ 及びモリブデン酸鉛 $[Pb_2MoO_5]$ を含有する圧電素体が例示できる。

【0027】 本発明はまた、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記（A）成分及び／又は（B）成分と、を含有してなる圧電磁器組成物を提供する。

（A）Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物

（B）モリブデントングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ （但し、Xは0.3～0.7の数である。）

【0028】 このような組成を有する圧電磁器組成物によっても、上述の圧電磁器組成物と同様に、圧電素子形成の際の焼成温度を低下させることができるようになる。また、モリブデントングステン酸銀は、組成物中又は以下に述べる圧電素体中で安定に存在できるため、Ag、Mo又はWの単独添加で問題となっていた圧電特性や耐湿負荷信頼性の低下を引き起こすことが極めて少ない。

【0029】 より具体的には、この圧電磁器組成物としては、Pb、Zr及びTiの元素を主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加してなるものであり、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ （但し、Xは0.3～0.7の数である。）を含有するものであると好ましい。すなわち、Pb、Zr及びTiの元素を主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag、Mo及びWを金属及び／又はその化合物として添加してなる圧電磁器組成物であって、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ （但し、Xは0.3～0.7の数）を含有することを特徴とする圧電磁器組成物がよい。

【0030】 こうして得られた圧電磁器組成物によれば、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加しなかった場合の組成物と比較して、焼成温度を100℃程度低下させることができる。このように焼成温度の低下が生じるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推察している。

【0031】 すなわち、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加してなる組成物においては、Ag及び(Mo+W)が液相を形成するようになり、これにより焼結反応が促進されて焼成温度が低下するものと考えられる。

【0032】 なお、本発明者らがW化合物の添加について検討を行った結果、以下に示すような知見を得ている。すなわち、圧電磁器組成物にW又はその化合物を添加すると、焼成時の焼結反応が促進されて十分な磁器密度が得られるようになるものの、Wの単独添加では焼成時の粒子成長が阻害されやすく、低い温度の焼成では、得られる圧電磁器組成物の特性が

不十分となってしまうことが確認された。

【0033】 これに対して、上述の組成を有する本発明の圧電磁器組成物は、このような不都合を生じやすいWや圧電素子の耐湿負荷信頼性を低下させるおそれのあるAgを組成物中に含有しているにもかかわらず、これらの添加に起因する不都合を生じることが極めて少ないものとなる。この要因については、必ずしも明らかではないものの、以下に示すメカニズムによるものと推測される。

【0034】 すなわち、Ag、Mo及びWを組み合わせて含有している上述の圧電磁器組成物においては、焼成温度800℃付近で圧電体層の結晶へのAgの固溶が開始され、800℃から850℃の間で完了する。このとき、圧電体層の結晶中に固溶しきれないAgは、液相を形成している(Mo+W)と再化合する等してモリブデンタングステン酸銀を形成する。このモリブデンタングステン酸銀は、圧電磁器組成物中又は以下に述べる圧電素体中で極めて安定に存在できる化合物である。このため、圧電体層中のAgやWは、組成物中で安定化された状態となり、これにより上述の不都合を生じることが極めて少なくなる。

【0035】 このような特性を有する圧電磁器組成物を積層型圧電素子の製造に用いた場合、低温での焼成が可能となるため、内部電極に比較的安価なAgを用いることができるようになる。また、この圧電磁器組成物は、Ag、Mo及びWの3成分を組み合わせて含有しているため、焼結反応による収縮カーブがそれほど急峻性を示さなくなる。これにより、積層型の素子を形成させる際の基板の反りやうねりの発生を低減することが可能となる。さらに、焼成時におけるPbの蒸発を抑制できるため、製造工程を大幅に簡略化できる。そして、こうして製造された積層型圧電素子は、圧電特性に優れるのみならず、安定性が高く且つ焼成後の変形も小さいという特性を有するようになる。

【0036】 複合酸化物中に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加して圧電磁器組成物を得る場合、これらの添加量は、Ag、Mo及びWをそれぞれAg₂O、MoO₃及びWO₃に換算したときに、下記式(1)～(3)の全てを満たすことが好ましい。

$$\text{Ag}_2\text{O添加量} - ((1-X) \cdot \text{MoO}_3 + X \cdot \text{WO}_3) \text{添加量} \leq 0.12 \text{モル\%} \quad \dots (1)$$

$$0.24 \text{モル\%} \leq \text{Ag}_2\text{O添加量} \leq 0.48 \text{モル\%} \quad \dots (2)$$

$$0.12 \text{モル\%} \leq (\text{MoO}_3 + \text{WO}_3) \text{添加量} \leq 0.36 \text{モル\%} \quad \dots (3)$$

[但し、Xは0.3～0.7の数である。]

【0037】 また、この複合酸化物及びモリブデンタングステン酸銀を含有している圧電磁器組成物は、上述した複合酸化物に、モリブデンタングステン酸銀[Ag₂Mo_(1-x)W_xO₄] (但し、Xは0.3～0.7の数である。)を0.12～0.36モル%添加してなるものであっても好適である。

【0038】 さらに、この構成を有する圧電磁器組成物は、モリブデンタングステン酸鉛[Pb₂Mo_(1-x)W_xO₄] (但し、Xは0.3～0.7の数である。)を更に含有するものであると更に好ましい。モリブデンタングステン酸鉛は、上述のメカニズムに示される反応においてAgに結合できなかったMo及びWが、圧電磁器組成物中に存在している余剰のPb又はその化合物に結合することによっても形成される。こうして、単独で存在した場合には内部電極の導電性物質の占有率の低下を引き起こすおそれのあるMo及びWが、圧電体層中で安定化される。これにより、得られる圧電素子の安定性が一層向上する。

【0039】 これらの圧電磁器組成物も、上述の圧電磁器組成物と同様に、所定の温度で焼成することにより圧電素体となる。このような圧電素

体としては、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、 x は0.3～0.7の数である。) を含有する圧電素体や、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、 x は0.3～0.7の数である。) 及びモリブデンタングステン酸鉛 $[Pb_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、 x は0.3～0.7の数である。) を含有する圧電素体が例示できる。

【0040】 上記本発明の圧電磁器組成物においては、複合酸化物が、 Zn 、 Mg 及び Nb を更に含有してなるものであるとより好ましい。これらの元素から構成される複合酸化物としては、 $aPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - bPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - cPbTiO_3 - dPbZrO_3$ (但し、 $a + b + c + d = 1$ である。) が好適な例として挙げられる。

【0041】 本発明による単板圧電素子は、圧電層に上記本発明の圧電磁器組成物を適用するのが好適であり、互いに対抗する2つの電極と、該電極間に配置された圧電体層と、を備えるものであつて、圧電体層が、上記本発明のいずれかの圧電磁器組成物からなることを特徴とするものである。

【0042】 また、本発明による積層型圧電素子は、内部電極、圧電体層及び外部電極を備え、内部電極と圧電体層が交互に積層され、且つ、内部電極が外部電極に接続されたものであつて、圧電体層が上記本発明のいずれかの圧電磁器組成物からなることを特徴とするものである。

【0043】 このような構成を有する単板又は積層型圧電素子は、圧電体層が上記本発明の圧電磁器組成物からなるものであるため、低い焼成温度で製造可能である。このため、簡便な製造工程で製造することができ、更に、内部電極として Ag からなる電極を用いることが可能となるため製造にかかるコストも低いものとなる。

【0044】 後者の積層型圧電素子としては、内部電極、圧電体層及び

外部電極を備え、内部電極と圧電体層が交互に積層され、且つ、積層方向に形成されたスルーホール内部の導体により内部電極と外部電極とが接続された積層型圧電素子であって、圧電体層が上記本発明のいずれかの圧電磁器組成物からなるものも好適である。

5 【0045】 なお、上記単板圧電素子及び積層型圧電素子における圧電体層は、上記本発明のいずれかの圧電素体であってもよい。また、上記積層型圧電素子に用いる内部電極としては、A g からなる電極が好ましい。

10 【0046】 本発明はまた、上記本発明の圧電磁器組成物を平易に製造するための、以下に示すいくつかの方法を提供する。すなわち、まず、P b、Z r 及びT i を含む原料を仮焼成してペロブスカイト構造を有する複合酸化物を形成する工程と、複合酸化物に、A g 及び／又はA g 化合物、並びに、M o 及び／又はM o 化合物を添加する工程とを有する製造方法や、上記複合酸化物を形成する工程と、複合酸化物にモリブデン酸銀 $[A g_2 M o O_4]$ を添加する工程とを有する製造方法を提供する。これらの方法
15 により、焼成後にモリブデン酸銀を含有し得る圧電磁器組成物が製造される。

20 【0047】 また、本発明の圧電磁器組成物の製造方法としては、P b、Z r 及びT i を含む原料を仮焼成してペロブスカイト構造を有する複合酸化物を形成する工程と、複合酸化物にA g 及び／又はA g 化合物、M o 及び／又はM o 化合物、並びに、W 及び／又はW 化合物を添加する工程とを有する製造方法や、上記複合酸化物を形成する工程と、複合酸化物にモリブデンタングステン酸銀 $[A g_2 M o_{(1-x)} W_x O_4]$ (但し、X は0.3～0.7の数である。)を添加する工程とを有する製造方法も好適である。これらの方法により、焼成後にモリブデンタングステン酸銀を含有し得る圧
25 電磁器組成物が製造される。

【0048】 本発明はさらに、上記本発明の圧電磁器組成物を備える本

焼成前の圧電素子前駆体を、焼成温度 850～950℃で焼成する圧電素子の製造方法を提供する。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

5 【0049】 図1は、本発明による単板圧電素子の実施形態を示す模式断面図である。

【0050】 図2は、本発明による単板圧電素子の製造工程を示すフロー図である。

【0051】 図3は、本発明による積層型圧電素子の第1の実施形態を示す模式断面図である。

10 【0052】 図4は、本発明による積層型圧電素子の第2の実施形態を示す模式断面図である。

【0053】 図5は、実施例における単板又は積層型圧電素子の製造工程を示すフロー図である。

15 【0054】 図6は、試料41と試料49を成形したものを、熱分析装置により収縮挙動を調べた結果を示すグラフである。

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

20 【0055】 以下、本発明の好適な実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

【0056】 図1は、本発明による圧電素子（単板圧電素子）の実施形態を示す模式断面図である。単板圧電素子10は、互いに対抗する2つの電極1の間に圧電体層2が挟持されてなるものである。

25 【0057】 このような構成を有する圧電素子10における電極1としては、通常電極として使用される金属等の材料から構成されるものであれば特に制限なく適用することができ、Ag、Au、Pt、Pd等が例示で

きるが、単板圧電素子10の製造コスト等を抑える観点からは、より安価な電極材料であるAg-Pd合金や、Agのみから構成される電極を用いることが好ましい。

5 【0058】 また、圧電体層2は、本発明の圧電磁器組成物から構成されるものであり、例えば、この圧電磁器組成物を焼成してなる本発明の圧電素体とすることができる。圧電体層2の構成材料である圧電磁器組成物としては、以下に示す第1の圧電磁器組成物及び第2の圧電磁器組成物が挙げられる。

10 【0059】 まず、第1の圧電磁器組成物について説明する。第1の圧電磁器組成物は、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(a)成分及び／又は(b)成分とを含有することを特徴とするものである。この圧電磁器組成物においては、下記(a)成分又は(b)成分は、好ましくは複合酸化物中に固溶又は分散された状態となっている。

15 (a) Ag及び／又はAg化合物、並びに、Mo及び／又はMo化合物
(b) モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$

20 【0060】 ペロブスカイト構造を有する複合酸化物としては、主成分であるPb、Zr及びTiのほか、Zn、Mg及びNbを更に含有して構成される酸化物がより好ましい。具体的には、このような複合酸化物としては、 $aPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - bPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - cPbTiO_3 - dPbZrO_3$ (但し、 $a + b + c + d = 1$ である。) が挙げられる。

25 【0061】 また、第1の圧電磁器組成物は、モリブデン酸鉛 $[Pb_2MoO_5]$ を更に含有するものであるとより好ましい。これにより、組成物中の余剰のMoが安定な状態で存在するようになる。このモリブデン酸鉛の好適な含有量は、複合酸化物の全モル量に対して0～0.18モル%

である。

【0062】 上述したように、第1の圧電磁器組成物は複合酸化物と、上記(a)及び/又は(b)成分とを含有するものである。このような圧電磁器組成物は、例えば、複合酸化物中に(a)及び/又は(b)成分を

5

【0063】 (a)成分を添加する場合、(a)成分であるAg及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物は、焼成後の圧電磁器組成物が十分に圧電特性を維持できるような量を添加する必要がある。そのためには、これらの添加量は、AgをAg₂Oに、MoをMoO₃にそれぞれ換算したときに、下記式(i)～(iii)の全てを満たすことが好ましい。

10

$$\text{Ag}_2\text{O添加量} - \text{MoO}_3\text{添加量} \leq 0.12\text{モル\%} \quad \dots (i)$$

$$0.24\text{モル\%} \leq \text{Ag}_2\text{O添加量} \leq 0.48\text{モル\%} \quad \dots (ii)$$

$$0.12\text{モル\%} \leq \text{MoO}_3\text{添加量} \leq 0.36\text{モル\%} \quad \dots (iii)$$

15

【0064】 Ag及びMoの化合物をそれぞれ添加する場合、これらの化合物としては、加熱等によってAg及びMo成分が得られるものであれば特に制限なく用いることができ、例えば、Ag及びMoの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩が挙げられる。なかでも酸化物が好ましい。AgやMoの酸化物としては、例えば、Ag₂OやMoO₃が好適である。

20

【0065】 かかる添加により得られた圧電磁器組成物においては、例えば焼成後等に、圧電磁器組成物が形成する結晶中に固溶しきれない添加物中のAgが、同時に添加したMoと化合することによってモリブデン酸銀が形成されるようになる。こうして形成された圧電磁器組成物中のモリブデン酸銀は、X線回折やX線マイクロアナライザによって同定することができる。なお、圧電磁器組成物中のモリブデン酸銀の含有量は、組成物の全モル数に対して0.12～0.36モル%程度が好ましい。

25

【0066】 一方、(b)成分を添加する場合も、上述と同様に、添加するモリブデン酸銀の添加量を、焼成後の圧電磁器組成物が十分な圧電特性を維持できるような量とする必要がある。そのためには、モリブデン酸銀の添加量は、複合酸化物の全モル量に対して0.12～0.36モル%とすることが好ましい。

【0067】 次に、第2の圧電磁器組成物について説明する。第2の圧電磁器組成物は、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(A)成分及び/又は(B)成分とを含有することを特徴とするものである。なお、第2の圧電磁器組成物に用いる好適な複合酸化物としては、上述した第1の圧電磁器組成物と同様のものが挙げられる。

(A) Ag及び/又はAg化合物、Mo及び/又はMo化合物、並びに、W及び/又はW化合物

(B) モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)

【0068】 また、第2の圧電磁器組成物は、複合酸化物及びモリブデンタングステン酸銀に加えて、モリブデンタングステン酸鉛 $[Pb_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ を含有するものであるとより好ましい。これにより、組成物中における余剰のMo及びWが安定な状態で存在できるようになる。モリブデンタングステン酸鉛は、複合酸化物の全モル量に対して0～0.18モル%含有されていることが好ましい。

【0069】 かかる構成を有する第2の圧電磁器組成物は、好ましくは、複合酸化物に上記(A)及び/又は(B)成分を添加して得られるものである。

【0070】 まず、(A)成分を添加する場合、(A)成分であるAg及び/又はAg化合物、Mo及び/又はMo化合物、並びに、W及び/又は

W化合物の添加量は、添加後の圧電磁器組成物の圧電特性を十分に維持することが可能な程度しなければならない。

【0071】 この場合、これらの添加量は、Ag、Mo及びWをそれぞれ Ag_2O 、 MoO_3 及び WO_3 に換算したときに、下記式(1)～(3)の全てを満たすような量とすることが望ましい。なお、下記式中、Xは0.3～0.7の数である。

$$\text{Ag}_2\text{O添加量} - ((1-X) \cdot \text{MoO}_3 + X \cdot \text{WO}_3) \text{添加量} \leq 0.12 \text{モル\%} \quad \dots (1)$$

$$0.24 \text{モル\%} \leq \text{Ag}_2\text{O添加量} \leq 0.48 \text{モル\%} \quad \dots (2)$$

$$0.12 \text{モル\%} \leq (\text{MoO}_3 + \text{WO}_3) \text{添加量} \leq 0.36 \text{モル\%} \quad \dots (3)$$

【0072】 複合酸化物中に添加させるAg、Mo及びWの化合物としては、例えば、これらの金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩が挙げられ、なかでも酸化物が好ましい。この酸化物としては、 Ag_2O 、 MoO_3 又は WO_3 が好適である。

【0073】 複合酸化物中に(A)成分を添加した場合、例えば焼成後に、圧電磁器組成物中において、当該組成物から形成される結晶中に固溶しきれない添加物中のAgが、組成部中で液相を形成している(Mo+W)と再化合することによりモリブデンタングステン酸銀が形成すると考えられる。このモリブデンタングステン酸銀も、上記第1の圧電磁器組成物におけるモリブデン酸銀と同様の手段で同定可能である。なお、圧電磁器組成物中のモリブデンタングステン酸銀の含有量は、全モル数に対して0.12～0.36モル%であると好ましい。

【0074】 一方、(B)成分を添加する場合、(B)成分であるモリブデンタングステン酸銀の添加量は、複合酸化物の全モル量に対して、0.12～0.36モル%とすることが好ましい。こうすることで、モリブデンタングステン酸塩の添加による焼成後の圧電磁器組成物の特性の低下を

最低限に抑制することが可能となる。

【0075】 次に、このように構成された単板圧電素子10の製造方法について、図2を参照しつつ説明する。図2は、本発明による圧電素子（単板圧電素子）の製造工程を示すフロー図である。

5 【0076】 まず、Pb、Zr及びTiの元素を含む原料化合物（第1の原料）を、目的とする複合酸化物の組成となるように秤量して配合する。（ステップS1a）。この第1の原料としては、形成させる複合酸化物を構成する各金属の酸化物や炭酸塩を用いることができる。例えば、 $a\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ （但し、 $a + b + c + d = 1$ である。）で表される複合酸化物を形成させる場合には、PbO、ZnO、TiO₂、Nb₂O₅、MgCO₃、ZrO₂等が原料化合物として用いられる。

10 【0077】 次に、配合された第1の原料をボールミル等に入れて水を加えた後に、粉碎のための粉碎メディアとしてアルミナボールやジルコニアボール等を加えて攪拌して、第1の原料を湿式混合粉碎する（ステップS2）。さらに、混合・粉碎された第1の原料を乾燥させた後（ステップS3）、700～900℃で3時間程度加熱して仮焼成を行い（ステップS4）、第1の原料に固相反応を生じさせて仮焼成物（複合酸化物）を得る。

20 【0078】 この仮焼成物に、上記（a）及び／又は（b）成分、又は、上記（A）及び／又は（B）成分等の原料化合物（第2の原料）を、所望の組成が得られるように秤量して添加し、仮焼成物と第2の原料とを配合して（ステップS1b）、圧電磁器組成物を形成する。この第2の原料の添加は、後述する圧電磁器組成物の湿式混合粉碎と同時に行うと好ましい。なお、この第2の原料は、必ずしも第1の原料の仮焼成後に添加する必要はなく、第1の原料中に直接添加することもできるが、仮焼成時の加熱等
25 による望ましくない組成変化を極力防ぐため、仮焼成後の添加であること

が好ましい。

【0079】 その後、得られた圧電磁器組成物を、ステップS2と同様に湿式混合粉碎した後（ステップS5）、ポリビニルアルコール等の有機物からなるバインダーを添加して（ステップS6）、圧電素子の前駆体を形成する。

【0080】 次いで、この素子前駆体に、適宜の造粒処理を実施した後（ステップS7a）、例えば、加圧条件下で角板状等の所望の素子形状に成形し（ステップS8a）、さらに、得られた成形体を大気雰囲気下で数百度（例えば300～500℃）に加熱するなどしてバインダーを除去する（脱バインダー；ステップS9a）。さらに、バインダー除去後の成形体を800～1000℃、より好ましくは850～950℃で焼成して（ステップS10a）、単板圧電素子10における圧電体層2となる圧電素体を形成した後、焼き付けや真空蒸着等によりこの圧電素体に電極1を形成して（ステップS11）単板圧電素子10を得る。その後、得られた素子における圧電体層1に所定の分極を生じさせることによって、単板圧電素子10が製品化される。

【0081】 次に、本発明による積層型圧電素子の好適な実施形態を、図3及び図4を参照しつつ説明する。図3は、本発明による積層型圧電素子の第1の実施形態を示す模式断面図である。図3に示される積層型圧電素子20は、交互に積層された内部電極11a、11bと圧電体層12とを有しており、この内部電極11a、11bと圧電体層12とが積層してなる積層体の最外層には保護層13a及び13bが設けられている。また、内部電極11aと内部電極11bとは互いに交互に配置された状態となっており、これらのそれぞれに外部電極14が接続されている。

【0082】 積層型圧電素子20における内部電極11a、11bの電極材料としては、一般的に電極に用いられる金属等であれば特に制限はな

いが、素子の製造にかかるコストを低減する観点から、比較的安価な電極材料であるAg-Pd合金やAgが好ましい。外部電極14も同様に、通常の電極材料からなるものを特に制限なく用いることができ、例えばスパッタリング等により形成された金電極が例示できる。

5 【0083】 圧電体層12は、本発明の圧電磁器組成物から構成される層であり、上述した第1及び第2の圧電磁器組成物を、好ましくは850～950℃で焼成することにより形成されたものである。また、保護層13a及び13bは、これらの内部電極11a、11b及び圧電体層12から構成される積層体を保護する役割を有するものであり、圧電体層12を
10 構成しているものと同じ組成系の圧電体層からなる。

 【0084】 このような構成を有する積層型圧電素子20の製造方法について、図2を参照しつつ説明する。まず、上述した単板圧電素子10の製造と同様にステップS1～ステップS6までを実施して圧電素子の前駆体を得る。次に、この圧電素子の前駆体に、適宜有機溶剤や有機可塑剤等
15 を加えた後、ボールミル等で混合粉砕を行ってスラリーを得る。

 【0085】 このスラリーを、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のベースフィルム上に、公知の方法により塗布した後に乾燥させ、焼成後に圧電体層12となるグリーンシート(シート)を形成する(ステップS7b)。次に、このグリーンシート上に電極材料である金属のペースト等を、スクリーン印刷法等により所望の電極形状となるように塗布した
20 後、乾燥させることにより内部電極(内部電極11a又は11b)を形成する(ステップS8b)。さらに、このステップS7bとステップS8bとを複数回繰り返して、グリーンシート及び内部電極との積層体を形成する。

 【0086】 次いで、上で得られた積層体を、所定の温度で焼成した後
25 (ステップS9b)、この積層体に、例えば金のスパッタリング等を施して外部電極14を形成し(ステップS10b)、さらに積層体の表面に保護層

13a, 13bを適宜形成することにより積層型圧電素子20を得る。

【0087】 図4は、本発明による積層型圧電素子の第2の実施形態を示す模式断面図である。図4に示される積層型圧電素子30は、交互に積層された内部電極11a, 11b及び圧電体層12と、内部電極11a, 11b及び圧電体層12からなる積層体の最外層に設けられた保護層13a及び13bを有している。また、内部電極11a, 11b及び圧電体層12から構成される積層体には、積層方向に貫通する一対のスルーホール18が形成されており、このスルーホール18の内部には導電性の物質(導体)からなる貫通電極15が埋め込まれている。さらに、この一対の貫通電極15のそれぞれには外部電極14が接続されており、内部電極11a, 11bと外部電極14とは、貫通電極15によって両者の導通が図られている。このような構成を有する積層型圧電素子30の各構成は、上述した積層型圧電素子20とほぼ同様の材料から形成されるものである。

【0088】 このような構成を有する積層型圧電素子20及び積層型圧電素子30は、圧電体層2が上記本発明の圧電磁器組成物から構成されるものであるため、素子形成時の焼成温度を850～950℃程度とすることができる。このため、内部電極11a, 11bとして、比較的安価なAg-Pd合金や、特に好ましくはAg単体から構成される電極を採用できるようになり、積層型圧電素子20及び30の製造コストを低減できるようになる。

【0089】 また、これらの圧電磁器組成物の製造においては、上述のような低温条件で焼成が可能になることから、積層体をマグネシア(MgO)などの密閉容器中ではなく、大気雰囲気下で焼成させた場合であっても、焼成による複合酸化物中のPbの蒸発がほとんど生じない。

【0090】 さらに、これらの素子における圧電体層12を構成している圧電磁器組成物は、Ag、Mo、W等が均一に分散された状態となつて

おり、また、焼成時の収縮カーブもそれほど急峻なものとはならないため、この焼成後に得られる積層型圧電素子20及び30は、反りやうねり等の発生が極めて少ないものとなる。

【実施例】

5 【0091】 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例A】

10 【0092】 実施例Aにおいては、複合酸化物と、上記(a)及び／又は(b)成分とを含有する圧電磁器組成物について検討するために、以下に示す試料1～24の単板又は積層型圧電素子を形成し、得られた素子の特性評価を行った。

(単板及び積層型圧電素子の製造)

15 【0093】 図5は、実施例における単板又は積層型圧電素子の製造工程を示すフロー図である。まず、複合酸化物の原料化合物(第1の原料)として、 PbO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 $MgCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 を準備し、基本組成が $0.1Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.2Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.38PbTiO_3-0.32PbZrO_3$ になるように各原料を秤量して配合させた。

20 【0094】 これらをボールミルにて湿式混合させた後に乾燥させ、更に $900^{\circ}C$ で3時間の仮焼成を行って仮焼成粉(仮焼成物)を得た。この仮焼成粉を再びボールミルで湿式粉碎する際に、表1に示す添加量にしたがって添加成分(第2の原料)である Ag_2O 及び MoO_3 、又は Ag_2MoO_4 を添加した。次いで、これらを更に湿式粉碎した後、乾燥して圧電材料(圧電磁器組成物)を得た。

25 【0095】 ここから、まず、単板圧電素子を作製するために以下に示す工程を実施した。まず、上で得られた圧電材料にポリビニルアルコール

系バインダーを加えて造粒した後、約196MPaの圧力下で、一辺が約20mm、厚さ1.5mmの角板状に成形した。この成形体を、大気雰囲気中で脱バインダーした後、マグネシア(MgO)の密閉容器に入れて、試料ごとに800℃から1100℃の間の所定の温度で3時間にわたり焼成を行い、単板圧電素子用の素子素体を得た。

【0096】 さらに、アルキメデス法によりこの素子素体の磁器密度 ρ_s を求めた後、高さ1mmの板状に加工した。次いで、この板状素体に銀焼付電極を形成した後、12mm×3mmのサイズに加工して図1に示す単板圧電素子の試料1～24を作製した。この単板圧電素子は、図1において、圧電体層6の両面に銀焼付電極7が形成された構造を有している。

【0097】 次に、積層型圧電素子の試料を作製するために以下に示す工程を実施した。まず、上で得られた圧電材料に有機バインダー、有機溶剤及び有機可塑剤を加え、ボールミルで20時間混合粉碎を行ってスラリーを作製した。

【0098】 このスラリーを用いて、ドクターブレード法によりPET(ポリエチレンテフタレート)製のベースフィルム上にグリーンシートを作製した。さらに、得られたグリーンシート上に、銀パラジウムペーストまたは銀ペーストを用いて、スクリーン印刷法により所望の形状の電極パターンとなるように印刷した後、乾燥して、内部電極(図3に示す積層型圧電素子において、内部電極11aに該当する。)を形成した。この後、PET製のベースフィルムから内部電極が形成されたグリーンシートを剥離した。

【0099】 次いで、上記と同様にグリーンシートを作製した後、その上に上記と同様に電極の印刷を行い内部電極(図3に示す積層型圧電素子において、内部電極11bに該当する。)を形成した。これらのグリーンシートを交互に積層させた後、得られた積層体の最外層に上記と同じ組成系

のグリーンシートを複数層積層して保護層（図3に示す積層型圧電素子において、保護層13a, 13bに該当する。）を形成した。

5 【0100】 得られた積層体を加熱圧着した後、所定のチップ形状となるように切断してグリーンチップを形成した。このグリーンチップに大気雰囲気中で脱バインダー処理を実施した後、密閉容器に詰めて、試料ごとに800℃から1100℃の間の所定の温度で3時間にわたる焼成を行い、積層型圧電素子の素子素体を形成した。

10 【0101】 なお、この素子素体の外形は縦30mm×横6mm×厚み約0.36mmとし、グリーンシートから形成される圧電体層の一層当たりの厚さは30μm、内部電極の一層当たりの厚さは1μm～2μm、内部電極の層数は合計で10とした。なお、試料1の圧電素子では、内部電極として金属成分Pd:Ag=30:70である合金を用い、その他の試料では金属成分としてAgのみを用いた。

15 【0102】 その後、素子素体の両端面に外部電極（図3に示す積層型圧電素子において、外部電極14に該当する。）を、金をスパッタリングすることにより形成して、図3に示す構造を有する積層型圧電素子を得た。図3に示すように内部電極11a, 11bは交互に両端面に接続されている。

（特性評価）

20 【0103】 上述のようにして得られた試料1～24の単板圧電素子及び積層型圧電素子を用いて、各種の特性評価を行った。なお、試料1～2では第2の原料を用いず、試料3では第2の原料としてAg₂Oのみを用い、試料4では第2の原料としてMoO₃のみを用い、試料5～14では第2の原料としてAg₂O及びMoO₃を用い、試料15～24では第2の原料としてAg₂MoO₄を用いて、上述の方法により単板圧電素子及び積
25 層型圧電素子を作製した。まず、得られた単板圧電素子の試料に、120℃

の絶縁油中で電圧2～3 kV/mm、30分の条件で分極処理を施した後、インピーダンスアナライザーを用いて、処理後の試料の静電容量C、共振周波数 f_r 及び反共振周波数 f_a を測定し、これらの結果から圧電歪定数 d_{31} を求めた。

5 【0104】 また、得られた積層型圧電素子の試料に、LCRメータにより、静電容量Cを測定した後、これにより圧電特性が得られた試料について、以下に示す耐湿負荷信頼性試験を実施した。この試験においては、
10 温度60℃、湿度90%RH的环境下で、圧電体層に厚みあたり1000 kV/mの直流電界を印加し、素子の抵抗値の経時変化を100時間後まで確認する耐湿負荷試験を実施した。なお、素子の抵抗値の測定には絶縁抵抗計を用いた。

15 【0105】 この特性評価により得られた結果をまとめて表1に示す。表中の ρ_s は磁器密度、Cは静電容量、 d_{31} は圧電歪定数をそれぞれ表している。なお、試料1及び2は従来例であり上記(a)及び(b)成分を含んでおらず、また、試料3及び4は上記(a)成分におけるAg及びMoのうち、いずれか一方のみを含有していることから、どちらも比較例に該当する。

【表1】

試料番号	添加成分と添加量(モル%)			焼成温度 (°C)	単晶圧電素子		積層型圧電素子	
	Ag ₂ O	MoO ₃	Ag ₂ MoO ₄		磁器密度 ρ_s (Mg/m ³)	静電容量 C(pF)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	耐湿負荷 試験後、 絶縁抵抗 (Ω)
1	0	0	0	1100	7.80	670	230	1.00 10^8
2	0	0	0	900	焼結せず	—	—	—
3	0.36	0	0	900	7.70	660	235	0.98 10^2
4	0	0.36	0	900	7.68	640	220	0.70 10^6
5	0.10	0.06	0	900	6.80	580	90	—
6	0.24	0.12	0	900	7.78	670	240	1.02 10^8
7	0.24	0.24	0	900	7.76	660	225	0.99 10^9
8	0.36	0.12	0	900	7.74	640	220	0.96 10^3
9	0.36	0.24	0	900	7.80	680	220	0.98 10^9
10	0.48	0.24	0	900	7.76	660	225	1.01 10^4
11	0.24	0.36	0	900	7.75	640	225	0.97 10^8
12	0.36	0.36	0	900	7.72	630	220	0.99 10^9
13	0.48	0.36	0	900	7.71	620	210	0.95 10^8
14	0.48	0.48	0	900	7.68	570	155	—
15	0	0	0.06	900	6.75	550	110	—
16	0	0	0.12	900	7.74	650	235	0.97 10^8
17	0	0	0.24	900	7.78	660	235	1.02 10^{10}
18	0	0	0.36	900	7.72	650	230	0.99 10^9
19	0	0	0.40	900	7.69	590	160	—
20	0	0	0.24	800	6.70	420	80	—
21	0	0	0.24	850	7.74	640	225	1.00 10^8
22	0	0	0.24	920	7.71	660	240	1.05 10^{10}
23	0	0	0.24	950	7.72	660	235	1.02 10^9
24	0	0	0.24	1000	7.72	660	240	0.31

【0106】 試料1は、基本的な圧電磁器組成物を用い、1100℃で焼成して得られたものである。圧電素子においては、静電容量および圧電歪定数がこの試料1の特性を基準にして10%以上変化していると製品特性上の問題を生じる場合があることから、以下の考察においては、静電容量および圧電歪定数の変化が10%以内のものを特に良好であると判断した。また、耐湿負荷試験では試験後の絶縁抵抗が $10^6\Omega$ 以上のものを特に良好であると判断した。試料2は、試料1の焼成温度を900℃とした

場合であり、焼結しておらず特性の測定ができなかった。

【0107】 試料3及び4は比較例である。試料3は Ag_2O のみを添加した場合であり、圧電体層結晶に固溶可能な Ag の量である0.12モル%を越えており、圧電体層の結晶に固溶しない Ag によって耐湿負荷試験後の絶縁抵抗が低下するとともに、耐湿負荷信頼性が悪くなった。また、試料4は MoO_3 のみを添加した場合であり、 Mo が内部電極の Ag と化合物を作っているものと考えられ、これにより内部電極の導電成分の占有率が低下して静電容量が低いものとなった。

【0108】 試料5から14までは、 Ag_2O と MoO_3 の添加量の組み合わせを変化させた試料である。試料5は Ag_2O 、 MoO_3 ともに添加量が少なく、比較的焼結不足であり、磁器密度や静電容量、圧電歪定数が比較的低いものとなった。

【0109】 試料8と10は、 Ag_2O 添加量と MoO_3 添加量との差が大きい例である。この場合、 Ag の圧電体層の結晶への固溶量と Mo の量を差し引いた分の Ag が固溶できずに残る傾向にあり、耐湿負荷信頼性後の絶縁抵抗が比較的低いものとなった。また、試料14では、添加物（特に MoO_3 ）の量が過剰であり、圧電歪特性が低下した。

【0110】 以上より、 Ag_2O が0.24～0.48モル%、 MoO_3 が0.12～0.36モル%であり、また、 Ag_2O 添加量から MoO_3 添加量を差し引いた値が0.12モル%より大きくならない範囲がより好ましいことが判明した。

【0111】 また、試料15～24は Ag_2MoO_4 を添加した試料である。試料15は添加量が比較的少ない場合の例であり焼結がやや不十分であった。試料19は逆に添加量が多い場合であり、圧電歪特性が比較的低いものとなった。このことから Ag_2MoO_4 の添加量は0.12～0.36モル%の範囲がより好ましいことが判明した。

【0112】 さらに、試料20～24は焼成温度を変化させた例である。
試料20は焼成温度が800℃であり、焼結がやや不十分であった。試料
24は1000℃で焼成したものであるが、内部電極成分Agの融点より
高い温度であるため内部電極が熔融して、表面張力により部分的に集まっ
た島状電極の集合となり静電容量が低いものとなった。これにより焼成温
度は850～950℃が好ましいことが確認された。

【実施例B】

【0113】 実施例Bにおいては、複合酸化物と、上記(A)成分及び
／又は(B)成分とを含有する圧電磁器組成物について検討するために、
以下に示す試料25～52の単板又は積層型圧電素子を形成し、得られた
素子の特性評価を行った。

(単板及び積層型圧電素子の製造)

【0114】 第2の原料として、 Ag_2O 、 MoO_3 、 Ag_2MoO_4 に代
えて、 Ag_2O 、 MoO_3 、 WO_3 の3種類の酸化物、又は $\text{Ag}_2(\text{Mo}_{0.5}$
 $\text{W}_{0.5})\text{O}_4$ を、表2に示す添加量にしたがって、又は、表3に示す組成と
なるように秤量して添加したこと以外は、実施例Aにおける単板及び積層
型圧電素子の製造と同様にして試料25～52の単板及び積層型圧電素子
を製造した。なお、試料25の圧電素子では、内部電極として金属成分P
d : Ag = 30 : 70である合金を用い、その他の試料では金属成分とし
てAgのみを用いた。

(特性評価)

【0115】 得られた試料25～52の単板及び積層型圧電素子を用い
て、各種の特性評価を行った。なお、試料25～26では第2の原料を用
いず、試料27では第2の原料として Ag_2O のみを用い、試料28では
第2の原料として MoO_3 及び WO_3 のみを用い、試料29～38では第2
の原料として Ag_2O 、 MoO_3 及び WO_3 を用い、試料39～48では第

2の原料として $\text{Ag}_2(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_4$ を用い、試料49～52では第2の原料として $\text{Ag}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4$ (但し、Xは0、0.3、0.7又は1。)を用いて、上述の方法により単板圧電素子及び積層型圧電素子を作製した。まず、得られた単板圧電素子の試料に、120℃の絶縁油中で電圧2～3kV/mm、30分の条件で分極処理を施した後、インピーダンスアナライザーを用いて、処理後の試料の静電容量C、共振周波数 f_r 及び反共振周波数 f_a を測定し、これらの結果から圧電歪定数 d_{31} を求めた。

【0116】 また、得られた積層型圧電素子の試料に、LCRメータにより、静電容量Cを測定した後、これにより特性が得られた試料について、以下に示す耐湿負荷信頼性試験を実施した。この試験においては、温度60℃、湿度90%RHの環境下で、圧電体層に厚みあたり1000kV/mの直流電界を印加し、素子の抵抗値の経時変化を100時間後まで確認する耐湿負荷試験を実施した。なお、素子の抵抗値の測定には絶縁抵抗計を用いた。

【0117】 さらに、試料49～52の圧電素子を用い、素子に生じた反りの評価を行った。反りの評価は、レーザ式の3次元形状測定装置（日本デジテック社製）を用いて行い、素子の全体の反り量が50μm以下を良好とし、それを超えるものを不良とする判定を行った。

【0118】 この特性評価により得られた結果を表2及び表3に示す。表中の ρ_s は磁器密度、Cは静電容量、 d_{31} は圧電歪定数をそれぞれ表している。なお、試料25及び26は従来例でありAg、Mo及びWの金属又はその化合物を含んでいないため比較例に該当し、また、試料27及び28は Ag_2O 及び $(\text{MoO}_3+\text{WO}_3)$ のうちいずれか一方のみを含有していることから比較例に該当する。

【表2】

試料番号	添加成分と添加量(モル%)				焼成温度 (°C)	単相圧電素子			積層型圧電素子	
	Ag ₂ O	(0.5MoO ₃ +0.5WO ₃)	Ag ₂ Mo _{0.5} W _{0.5} O ₄			磁器密度 ρs(Mg/m ³)	静電容量 C(pF)	圧電定数 d ₃₁ (pC/N)	静電容量 C(μF)	雨漏負荷試験後、絶縁抵抗 (Ω)
25	0	0	0		1100	7.80	670	230	1.00	10 ⁸
26	0	0	0		900	焼結せず	—	—	—	—
27	0.36	0	0		900	7.70	660	235	0.98	10 ²
28	0	0.36	0		900	7.65	635	215	0.70	10 ⁶
29	0.10	0.06	0		900	6.73	550	80	—	—
30	0.24	0.12	0		900	7.77	665	235	1.02	10 ⁸
31	0.24	0.24	0		900	7.73	650	220	0.99	10 ⁹
32	0.36	0.12	0		900	7.71	630	215	0.96	10 ³
33	0.36	0.24	0		900	7.79	660	215	0.98	10 ⁹
34	0.48	0.24	0		900	7.76	640	220	1.01	10 ³
35	0.24	0.36	0		900	7.77	640	225	0.97	10 ⁹
36	0.36	0.36	0		900	7.70	625	215	0.99	10 ⁹
37	0.48	0.36	0		900	7.70	615	205	0.95	10 ⁸
38	0.48	0.48	0		900	7.63	550	135	—	—
39	0	0	0.06		900	6.70	525	100	—	—
40	0	0	0.12		900	7.73	645	230	0.97	10 ⁸
41	0	0	0.24		900	7.79	650	230	1.02	10 ¹⁰
42	0	0	0.36		900	7.70	640	230	0.99	10 ⁹
43	0	0	0.40		900	7.66	575	145	—	—
44	0	0	0.24		800	6.60	400	70	—	—
45	0	0	0.24		850	7.75	630	220	1.00	10 ⁸
46	0	0	0.24		920	7.70	650	235	1.05	10 ¹⁰
47	0	0	0.24		950	7.72	650	235	1.02	10 ⁹
48	0	0	0.24		1000	7.70	650	235	0.31	—

【表 3】

試料番号	添加物の量と成分比(X) $Ag_2Mo_{1-x}W_xO_4$ (0.24モル%一定)	焼成温度 (°C)	単板圧電素子			積層型圧電素子		
			磁器密度 ρ_s (Mg/m ³)	静電容量 C(pF)	圧電歪定数 d_{31} (pC/N)	静電容量 C(μ F)	耐湿負荷試験 後、総漏れ抵抗 (Ω)	反りの評価
	X値							
49	0	900	7.78	880	235	1.02	10^{10}	×
50	0.3	900	7.74	640	230	0.96	10^9	○
51	0.7	900	7.70	630	225	0.95	10^9	○
52	1	900	7.68	510	110	0.75	10^6	○

【0119】 試料25は、基本的な圧電磁器組成物を用い、 1100°C で焼成して得られたものである。圧電素子においては、静電容量および圧電歪定数がこの試料25の特性を基準にして10%以上変化していると製品特性上の問題を生じることから、以下の考察においては、静電容量および圧電歪定数の変化が10%以内のものを特に良好であると判断した。また、耐湿負荷試験では試験後の絶縁抵抗が $10^6\Omega$ 以上のものを特に良好であると判断した。試料26は、試料25の焼成温度を 900°C とした場合であり、焼結しておらず特性の測定ができなかった。

【0120】 試料27と28は比較例である。試料27は Ag_2O のみを添加した場合であり、圧電体層結晶に固溶可能なAgの量である0.12モル%を越えており、圧電体層の結晶に固溶しないAgによって耐湿負荷試験後の絶縁抵抗が低下しているとともに、耐湿負荷信頼性が悪くなっている。また、試料28は $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ のみを添加した場合であり、Moが内部電極のAgと化合物を作っているものと考えられ、これにより内部電極の導電成分の占有率が低下して静電容量が低いものとなった。

【0121】 試料29から38までは、 Ag_2O と $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ の添加量の組み合わせを変化させた試料である。試料29は Ag_2O 、 $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ ともに添加量が少なく比較的焼結不足であり、磁器密度や静電容量、圧電歪定数が比較的低いものとなった。

【0122】 試料32と34は、 Ag_2O 添加量と $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ 添加量との差が大きい例である。この場合、Agの圧電体層の結晶への固溶量と $(\text{Mo} + \text{W})$ の量を差し引いた分のAgが固溶できずに残る傾向にあり、耐湿負荷信頼性後の絶縁抵抗が比較的低いものとなった。また、試料38では、添加物（特に MoO_3 ）の量が他に比べ過剰であり、圧電歪特性が比較的低下した。

【0123】 以上より、 Ag_2O が0.24～0.48モル%、 $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ が0.12～0.36モル%であり、また、 Ag_2O 添加量から $(0.5\text{MoO}_3 + 0.5\text{WO}_3)$ 添加量を差し引いた値が0.12モル%より大きくならない範囲がより好ましいことが判明した。

5 【0124】 また、試料39～48はモリブデンタングステン酸銀 $[\text{Ag}_2(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_4]$ を添加した試料である。試料39は添加量が比較的少ない場合の例であり焼結がやや不十分であった。試料43は逆に添加量が多い場合であり、圧電歪特性が比較的低いものとなった。このことから $\text{Ag}_2(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_4$ の添加量は0.12～0.36モル%
10 の範囲がより好ましいことが判明した。

【0125】 さらに、試料44～48は焼成温度を変化させた例である。試料44は焼成温度が800℃であり、焼結がやや不十分であった。試料48は1000℃で焼成したものであるが、内部電極成分Agの融点より
15 高い温度であるため内部電極が溶融して、表面張力により部分的に集まった島状電極の集合となり静電容量が比較的低いものとなった。これにより焼成温度は850～950℃が好ましいことが確認された。

【0126】 表3において、試料49は $X=0$ すなわちWがない場合である。この場合、良好な特性は得られるが、焼成後の素子の反り量が大きくなった。図6は、試料49（Wを含有していない比較例の素子）及び試料41（実施例の素子）を成形した後、熱分析装置により収縮挙動を調べた結果を示すグラフである。図6に示すように、Wがある場合（試料41）
20 は、500℃～900℃まで比較的穏やかに収縮しているのに対して、Wがない場合（試料49）には、900℃近くからの急激な収縮が見られた。

【0127】 また、試料50及び51は、それぞれ $X=0.3$ 、 $X=0.7$ の場合であり、各特性において良好な効果が得られた。さらに、試料52は $X=1$ すなわちMoがない場合である。この場合焼結はするが、誘電
25

率、圧電特性 (d_{31}) が低く、いずれの特性も低いものとなった。したがって、圧電磁器組成物中に含有している $Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4$ で表されるモリブデントングステン酸銀の X の範囲は 0.3 ~ 0.7 とする必要があることが判明した。

- 5 【0128】 本発明によれば、圧電歪特性や静電容量特性が良好で耐湿
負荷信頼性が高く、焼成後の素子に生じる反りやうねりも少なく、更に積
層型圧電素子の内部電極に安価な Ag を用いることができ、加えて焼成後
の変形が小さく、Pb の蒸発を抑制して製造工程を簡略化できる圧電磁器
組成物を提供することが可能になる。また、それを用いた圧電素子及びこ
10 れらの製造方法を提供することが可能になる。

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(a)成分及び/又は(b)成分と、を含有する圧電磁器組成物。

- 5 (a) Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物
(b) モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$

2. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物を添加してなるものであり、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を含有する圧電磁器組成物。

10 3. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を0.12~0.36モル%添加してなる圧電磁器組成物。

15 4. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物を添加してなるものであり、Agを Ag_2O に、Moを MoO_3 にそれぞれ換算したときの添加量が、下記式(i)~(iii)の全てを満たす圧電磁器組成物。

- 20 Ag_2O 添加量-Mo O_3 添加量 \leq 0.12モル% ... (i)
0.24モル% \leq Ag_2O 添加量 \leq 0.48モル% ... (ii)
0.12モル% \leq Mo O_3 添加量 \leq 0.36モル% ... (iii)

5. モリブデン酸鉛 $[Pb_2MoO_5]$ を更に含有する請求項1~4のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物。

25 6. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(A)成分及び/又は(B)成分と、を含有する圧電磁器組成物。

(A) Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、
W及び／又はW化合物

(B) モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)

5 7. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加してなるものであり、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。) を含有する圧電磁器組成物。

10 8. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、モリブデンタングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。) を0.12～0.36モル%添加してなる圧電磁器組成物。

15 9. Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加してなるものであり、Ag、Mo及びWをそれぞれ Ag_2O 、 MoO_3 及び WO_3 に換算したときの添加量が、下記式(1)～(3)の全てを満たす圧電磁器組成物。

$$Ag_2O \text{ 添加量} - ((1-X) \cdot MoO_3 + X \cdot WO_3) \text{ 添加量} \leq 0.12 \text{ モル\%}$$

20 ... (1)

$$0.24 \text{ モル\%} \leq Ag_2O \text{ 添加量} \leq 0.48 \text{ モル\%} \quad \dots (2)$$

$$0.12 \text{ モル\%} \leq (MoO_3 + WO_3) \text{ 添加量} \leq 0.36 \text{ モル\%} \quad \dots (3)$$

[但し、Xは0.3～0.7の数である。]

25 10. モリブデンタングステン酸鉛 $[Pb_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。) を更に含有する請求項6～9のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物。

11. 前記複合酸化物は、Zn、Mg及びNbを更に含有する請求項1～10のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物。

5 12. 前記複合酸化物は、 $a\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ (但し、 $a + b + c + d = 1$ である。)である請求項1～11のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物。

13. 請求項1～4のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を焼成してなり、モリブデン酸銀 $[\text{Ag}_2\text{MoO}_4]$ を含有する圧電素体。

10 14. 請求項1～5のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を焼成してなり、モリブデン酸銀 $[\text{Ag}_2\text{MoO}_4]$ 及びモリブデン酸鉛 $[\text{Pb}_2\text{MoO}_6]$ を含有する圧電素体。

15 15. 請求項6～9のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を焼成してなり、モリブデントングステン酸銀 $[\text{Ag}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)を含有する圧電素体。

16. 請求項6～10のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を焼成してなり、モリブデントングステン酸銀 $[\text{Ag}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)及びモリブデントングステン酸鉛 $[\text{Pb}_2\text{Mo}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)を含有する圧電素体。

20 17. 互いに対抗する2つの電極と、該電極間に配置された圧電体層と、を備える単板圧電素子であって、

前記圧電体層は、請求項1～12のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物からなる単板圧電素子。

25 18. 互いに対抗する2つの電極と、該電極間に配置された圧電体層と、を備える単板圧電素子であって、

前記圧電体層は、請求項13～16のいずれか一項に記載の圧電素体で

ある単板圧電素子。

19. 内部電極、圧電体層及び外部電極を備え、前記内部電極と前記圧電体層が交互に積層され、且つ、前記内部電極が前記外部電極に接続された積層型圧電素子であって、

5 前記圧電体層は、請求項1～12のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物からなる積層型圧電素子。

20. 内部電極、圧電体層及び外部電極を備え、前記内部電極と前記圧電体層が交互に積層され、且つ、前記内部電極が前記外部電極に接続された積層型圧電素子であって、

10 前記圧電体層は、請求項13～16のいずれか一項に記載の圧電素体である積層型圧電素子。

21. 内部電極、圧電体層及び外部電極を備え、前記内部電極と前記圧電体層が交互に積層され、且つ、前記積層方向に形成されたスルーホール内部の導体により前記内部電極と前記外部電極とが接続された積層型圧電素子であって、

15

前記圧電体層は、請求項1～12のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物からなる積層型圧電素子。

22. 内部電極、圧電体層及び外部電極を備え、前記内部電極と前記圧電体層が交互に積層され、且つ、前記積層方向に形成されたスルーホール内部の導体により前記内部電極と前記外部電極とが接続された積層型圧電素子であって、

20

前記圧電体層は、請求項13～16のいずれか一項に記載の圧電素体である積層型圧電素子。

23. 前記内部電極は、Agからなる請求項19～22のいずれか一項に記載の積層型圧電素子。

25

24. Pb、Zr及びTiを含む原料を仮焼成してペロブスカイト構

造を有する複合酸化物を形成する工程と、

前記複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、並びに、Mo及び／又はMo化合物を添加する工程と、
を有する圧電磁器組成物の製造方法。

5 25. Pb、Zr及びTiを含む原料を仮焼成してペロブスカイト構造を有する複合酸化物を形成する工程と、

前記複合酸化物に、モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$ を添加する工程と、
を有する圧電磁器組成物の製造方法。

10 26. Pb、Zr及びTiを含む原料を仮焼成してペロブスカイト構造を有する複合酸化物を形成する工程と、

前記複合酸化物に、Ag及び／又はAg化合物、Mo及び／又はMo化合物、並びに、W及び／又はW化合物を添加する工程と、
を有する圧電磁器組成物の製造方法。

15 27. Pb、Zr及びTiを含む原料を仮焼成してペロブスカイト構造を有する複合酸化物を形成する工程と、

前記複合酸化物に、モリブデントングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。) を添加する工程と、
を有する圧電磁器組成物の製造方法。

20 28. 請求項1～12のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物を備える本焼成前の圧電素子前駆体を、焼成温度850～950℃で焼成する圧電素子の製造方法。

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、下記(a)成分及び/又は(b)成分、又は、下記(A)成分及び/又は(B)成分と、を含有する圧電磁器組成物。

5 (a) Ag及び/又はAg化合物、並びに、Mo及び/又はMo化合物

(b) モリブデン酸銀 $[Ag_2MoO_4]$

(A) Ag及び/又はAg化合物、Mo及び/又はMo化合物、並びに、W及び/又はW化合物

10 (B) モリブデントングステン酸銀 $[Ag_2Mo_{(1-x)}W_xO_4]$ (但し、Xは0.3～0.7の数である。)